

PAT-NO: JP408057051A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08057051 A
TITLE: PLASTIC INJECTION SYRINGE
PUBN-DATE: March 5, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OKAMOTO, TAKAHIDE
FUTAGAWA, JUN
ARAMATA, AKIFUMI
ARIFUKU, HIROSHI
YAGI, HIDEKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NISSHO CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06195163

APPL-DATE: August 19, 1994

INT-CL (IPC): A61M005/31, C08F210/02 , C08F232/08

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an injection syringe having no seepage of an eluate into a medicine and excellent in chemical resistance, transparency, and size stability by forming the syringe with a random copolymer of ethylene and a tetracyclo[4. 4. 0. 1<SP>2.5</SP>. 1<SP>2.5</SP>. 1<SP>7.10</SP>-3-dodecene derivative.

CONSTITUTION: This plastic injection syringe has no seepage of an eluate from a plastic into the medicine stored in the syringe and is excellent in steam cutoff property. The syringe is formed with a random copolymer (PETD) of ethylene and a tetracyclo[4. 4. 0. 1<SP>2.5</SP>. 1<SP>7.10</SP>-

3-dodecene
derivative (TCD). The inner face and outer face of the syringe are
made
roughened surfaces, and the average roughness of the roughened
surfaces is
preferably set to 0.1 μ m or above. A gasket is made of a
polyethylene. The
material expressed by the formula is properly used for the TCD, where
R is the
hydrogen atom or C \langle SB \rangle n \langle SB \rangle H \langle SB \rangle 2n+1 \langle SB \rangle group (n=1-180).

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-57051

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 M 5/31				
C 0 8 F 210/02	M J R			
232/08	M N V			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平6-195163	(71) 出願人	000135036 株式会社ニッショー 大阪府大阪市北区本庄西3丁目9番3号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月19日	(72) 発明者	岡本 隆英 大阪市北区本庄西9丁目3番9号 株式会 社ニッショー内
		(72) 発明者	二川 準 大阪市北区本庄西9丁目3番9号 株式会 社ニッショー内
		(72) 発明者	荒俣 章文 大阪市北区本庄西9丁目3番9号 株式会 社ニッショー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック製注射器

(57) 【要約】

【構成】 シリンジがエチレンとテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10} -3-ドデセン誘導体とのランダム共重合体からなるプラスチック製注射器である。

【効果】 水蒸気遮断性がよく、耐薬品性、透明性および寸法安定性の優れたプラスチック製注射器で薬液への溶出物の滲出がない。また本発明のシリンジ内面およびガスケット外面が粗面からなるプラスチック製注射器は、ガスケットにシリコーン液の塗布をしなくても、小さな摺動抵抗でシリンジ内部へ薬液の流入、流出を行うことができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリンジがエチレンとテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10} -3-ドデセン誘導体とのランダム共重合体からなるプラスチック製注射器。

【請求項2】 シリンジ内面が粗面からなる請求項1記載のプラスチック製注射器。

【請求項3】 粗面の平均粗さが0.1 μ m以上である請求項1または2記載のプラスチック製注射器。

【請求項4】 ガasketがポリエチレンからなる請求項1〜3記載のいずれかであるプラスチック製注射器。

【請求項5】 ガasket外面が粗面からなる請求項1〜4記載のいずれかであるプラスチック製注射器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシリンジ内部からの溶出物の渗出が少ない透明性に優れたプラスチック製注射器に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プラスチック製注射器は、ガラス製注射器の取扱い中における破損の危険を防止するものとして広く使用されてきたが、注射器に収容する薬液によっては薬液がプラスチックと化学反応したりして溶出物が薬液に渗出したりする問題があった。特に予め薬液をカートリッジに貯留したりするプレフィールドシリンジにおいては、長時間薬液がプラスチック注射器内に貯留されるので、薬液がプラスチックの添加物を渗出させたり、プラスチック製注射器が薬液によって劣化したりし、注射器に使用されるプラスチック材料の選定には注意を要した。またプラスチック製注射器はガラス製注射器のように水蒸気遮断性が十分でないので、水分が蒸散したりして薬液濃度が変化する欠点があった。

【0003】更に、従来注射器はプランジャーロッド先端にガasketを装着して、シリンジ内に薬液の流入および流出を行うが、ガasket外面とシリンジ内面の摺動抵抗が大きいと、シリンジ内への薬液の流出および流出操作が困難になるのでガasket外面にシリコーン処理を行ってきた。しかし、シリコーン処理を行うことによってシリコーンの不溶性微粒子が薬液内部に渗出する欠点を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる従来のプラスチック製注射器の欠点を改良するためになされたものであって、シリンジ内部に収容する薬液がプラスチック内部から溶出物を渗出させることがなく、水蒸気遮断性のよいプラスチック製注射器を見出し本発明に到達した。また、本発明はシリンジ内面にシリコーン処理を施さなくても摺動抵抗が小さいプラスチック製注射器を提供することである。

【0005】すなわち、本発明はシリンジがエチレンとテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10} -3-ドデセン誘導体

2

(以下「TCD」という)とのランダム共重合体(以下「PETD」という)からなるプラスチック製注射器である。

【0006】また、本発明は前記プラスチック製注射器において、シリンジ内面が粗面からなるプラスチック製注射器である。

【0007】更に、本発明は前記プラスチック製注射器において、ガasketがポリエチレンからなるプラスチック製注射器である。

10 【0008】更にまた、本発明は前記プラスチック製注射器において、ガasket外面が粗面からなるプラスチック製注射器である。

【0009】

【作用】本発明のプラスチック製注射器は水蒸気遮断性がよく、耐薬品性、透明性および寸法安定性の優れたPETDをプラスチック製注射器に使用することによって従来、ポリプロピレン製注射器がもっていた薬液への溶出物の渗出がない。また本発明のプラスチック製注射器はシリンジ内面が粗面からなるために相互に接触する面積が小さいためにシリコーン塗布しなくても、小さな摺動抵抗でシリンジ内部へ薬液の流入、流出を行うことができる。

【0010】

【実施例】本発明のプラスチック製注射器で使用されるプラスチックであるPETDは、エチレンとTCDとのランダム共重合体である。TCDは下記の化学構造をした化合物である。

【0011】

【化1】



【0012】Rは水素原子またはC_nH_{2n+1}基(n=1〜18)である。

【0013】TCDとしては、テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10} -3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10} -3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10} -3-ドデセン、8-プロピルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10} -3-ドデセン、8-ブチルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10} -3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10} -3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10} -3-ドデセン、8-ステアシルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10} -3-ドデセン等が挙げられる。

【0014】PETDは、エチレンに由来する繰り返し単位は40〜90モル%、好ましくは50〜85モル%で、TCDに由来する繰り返し単位は10〜60%、好ましくは15〜50モル%である。PETDはエチレンとTCDを炭化水素可溶性バナジウム化合物およびハロゲン含有有機アル

ミニウム化合物の触媒存在下で炭化水素溶媒中で重合させ、特開昭60-168708号公報に記載された条件で製造される。PETDは、熱変形温度が70~135℃でヘイズが1~4%で透明性がよい。また、PETDは透湿係数が0.09g・mm/m²・24Hr(40℃、RH 90%で測定)、酸素透過率、炭酸ガス透過率が夫々25cc・mm/m²・24Hr・気圧、60cc・mm/m²・24Hr・気圧であり、従来のプラスチック製注射器のポリプロピレンと比較して夫々の透過率が3~5倍小さく、薬液をシリンジ内に長期保存していたときの薬液の劣化を防止することができる。PETDには衝撃強度を向上させるためにシリコンゴム、ポリウレタンゴム、クレイトンゴム等のゴム状弾性体を配合したり、滑性を付与するために滑剤を添加してもよい。

【0015】本発明のPETDはシリンジ内面は粗面であるのが好ましい。粗面の平均粗さは0.1μm以上、好ましくは0.3~10μm、特に0.5~5μmが好ましい。粗面の平均粗さが0.1μm未満であると、シリンジ内面は鏡面に近づき相互に接触する面積が多くなるので摩擦係数が大きくなる傾向がある。粗面の形状は先端が鋭角ならば先端同士が噛み合って摩擦係数が大きくなるので、先端は鈍角の形状をしていて相互に接触して摺動するのが好ましい。シリンジの形成は内面が粗面化されたノズルから押出成形または射出成形するか、鏡面化されたシリンジ内面をサンドペーパー処理あるいはプラスト処理等を施して粗面化する。

【0016】一方、シリンジ内面を摺動するガスケットの外表面も粗面であるのが好ましい。

【0017】ガスケットはポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム等の合成ゴム、天然ゴム等の柔軟性のあるゴムよりも硬度の高いエラストマー、あるいは熱可塑性樹脂が好ましく、特に高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等のポリエチレンが好ましい。本発明のPETD製シリンジの注射器で使用されるガスケットは、圧縮されて歪を生じるゴムよりも、圧縮歪の小さい材料が好ましい。粗面の平均粗さは0.1μm以上、好ましくは0.5~10μmである。粗面の平均粗さが0.1μm未満であると、シリンジ内面は鏡面に近づき相互に接触する面積が多くなるので摩擦係数が大きくなる傾向がある。

【0018】

【実施例1】エチレン/テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10} -3-ドデセン共重合体(三井石油化学社製、アペル

6509)を射出成形して10ccのシリンジを製造した。このシリンジ内面をサンドペーパー処理して粗面化した。粗面の平均粗さは0.92μmであった。一方、ポリプロピレン製プランジャーロッドの先端に平均分子量450万のポリエチレン(三井石油化学社製、ハイゼックス・ミリオン340M)製のガスケットを設けた。ガスケットの外表面をサンドペーパー処理して粗面化した。粗面の平均粗さは0.88μmであった。このシリンジにガスケット付きプランジャーを挿入した時の初動値および20mm/秒の速度で摺動した時の摺動値を表1に示す。

【0019】

【実施例2】実施例1で使用した粗面処理していない処理前のシリンジに、粗面処理していない処理前のガスケット付きプランジャーを挿入した時の初動値および20mm/秒の速度で摺動した時の摺動値を表1に示す。

【0020】

【表1】

摺動抵抗g		実施例 1	実施例 2
	初動値	154	161
	摺動値	63	71

【0021】表1で明らかなように、シリンジ内面およびガスケット外面が粗面化された実施例1の注射器は相互に接触する面積が小さいので、シリンジ内面およびガスケット外面が鏡面の実施例2より摩擦抵抗が小さく、初動値および摺動値の値は小さい。

【0022】

【実施例3】実施例1でシリンジに使用したPETDをシートにして日局「輸液プラスチック容器試験法」に従って溶出物試験を行った。その試験結果を表2に示す。

【0023】

【比較例1】実施例1のシリンジをポリプロピレン(三井石油化学社製、ポリプロピレンJ700N)で作成した時を想定してポリプロピレンシートを形成し、日局「輸液プラスチック容器試験法」に従って溶出物試験を行った。その試験結果を表2に示す。

【0024】

【表2】

5		6	
		実施例3	比較例1
pH	試験液	5.70	5.71
	空試験液	5.85	5.76
	差	-0.15	-0.05
リン酸塩(比較液 PO_4^{--}) [$\mu\text{g/ml}$]		限度内	限度外
過マンガン 酸カリウム 還元性物質	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消費量(試験) [g]	19.85	18.60
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消費量(空) [g]	20.00	19.80
	差	0.15	1.20
蒸発残留物	るつば重量(蒸発乾固後) [g]	19.0220	20.8444
	るつば重量(蒸発乾固前) [g]	19.0220	20.8444
	差 [mg]	0.0	0.0
紫外線吸収 スペクトル	241nm~350nm	0.007/241nm	0.069/257nm
	220nm~240nm	0.013/220nm	0.276/220nm

【0025】表2から明らかなように、本発明のシリンジに使用するPETDの実施例3のシートは、日局「輸液プラスチック容器試験法」の溶出物試験の項目に全て合格したが、シリンジにポリプロピレンを使用した比較例1のシートは、紫外線吸収スペクトル、過マンガン酸カリウム還元性物質、リン酸塩の試験項目が限界値を超えていた。

【0026】

*

*【発明の効果】本発明は水蒸気遮断性がよく、耐薬品性、透明性および寸法安定性の優れたプラスチック製注射器で薬液への溶出物の渗出がない。また本発明のシリンジ内面およびガスケット外面が粗面からなるプラスチック製注射器は、ガスケットにシリコン液の塗布をしなくても、小さな摺動抵抗でシリンジ内部へ薬液の流入、流出を行うことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 有福 洋志
大阪市北区本庄西9丁目3番9号 株式会社
ニッショー内

(72)発明者 八木 秀樹
大阪市北区本庄西9丁目3番9号 株式会
社ニッショー内